

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-304224

(43)Date of publication of application : 27.10.1992

(51)Int.Cl.

C08G 18/61

C08G 77/42

(21)Application number : 03-093475

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

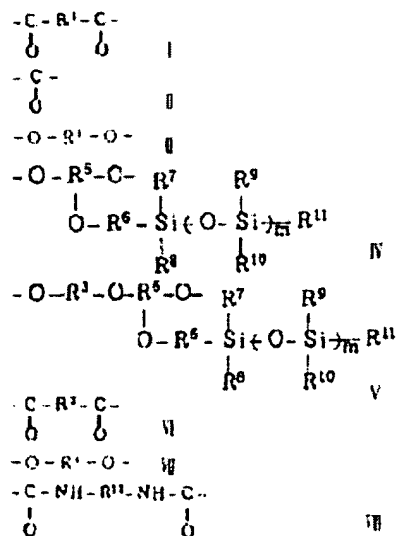
(22)Date of filing : 29.03.1991

(72)Inventor : ISHIGURO MICHIIRO  
OSHITA TATSUYA  
HIRAI KOJI(54) POLYURETHANE AND HIGH-MOLECULAR DIOL HAVING POLYSILOXANE SIDE CHAIN  
USED FOR PREPARING THE POLYURETHANE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the mechanical strength, abrasion resistance, and surface properties such as water repellency and lubricity of a polyurethane by specifying the structural units, Si content, and logarithmic viscosity thereof.

**CONSTITUTION:** A high-molecular diol which has a polysiloxane side chain and OH groups at both terminals of the main chain and comprises structural units of formula I or II (wherein R<sup>1</sup> is a divalent hydrocarbon group), structural units of formula III (wherein R<sup>3</sup> is R<sup>1</sup>), and structural units of formula IV or VI (wherein R<sup>5</sup> is 3-6C alkanetriyl; R<sup>6</sup> is alkylene; R<sup>7</sup> to R<sup>11</sup> are each 1-6C alkyl or aryl; and m is 5-70), an org. diisocyanate, and if necessary a high-molecular diol which has OH groups at both terminals of the main chain and comprises structural units of formula II or IV (wherein R<sup>2</sup> is R<sup>1</sup>) and structural units of formula VII (wherein R<sup>4</sup> is R<sup>1</sup>) and a chain extender are reacted to give a polyurethane which comprises structural units formed by eliminating H atoms from the terminal OH groups of the high-molecular diol and structural units of formula VIII and has an Si content of 0.1-20wt.% and a logarithmic viscosity of 0.1-1.5dl/g.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-304224

(43) 公開日 平成4年(1992)10月27日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/61	N E M	7602-4 J		
77/42	N U K	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平3-93475

(22) 出願日 平成3年(1991)3月29日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 石黒 通裕

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ

レ内

(72) 発明者 尾下 竜也

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ

レ内

(72) 発明者 平井 広治

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ

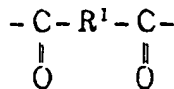
レ内

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンおよびそれに用いるポリシロキサン側鎖含有高分子ジオール

(57) 【要約】

【構成】 (a) 化1または化2で示される構造単位と構造単位 (II-1) と化3または化4で示される構造単位とからなり、ケイ素原子を0.3~25重量%含有する数平均分子量500~10,000の高分子ジオール単位および (b) 化5で示される構造単位を必須の構造単位として含有し、ケイ素原子を0.1~20重量%含む対数粘度0.5~1.5dl/gのポリウレタンである。

【化1】

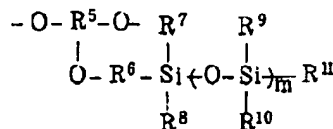


【化2】

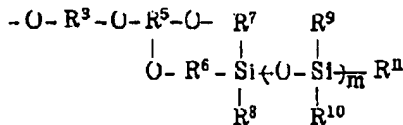
--O-R<sup>3</sup>-O-

(II-1)

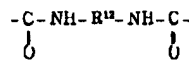
【化3】



【化4】



【化5】



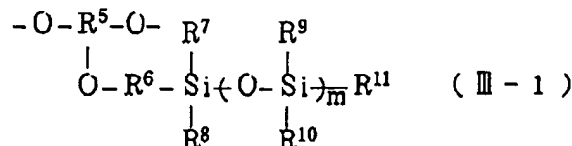
(各式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>：2価の炭化水素基；R<sup>5</sup>：炭素数3~6のアルカントリル基；R<sup>6</sup>：アルキレン基；R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>：炭素数1~6のアルキル基またはアリール基；m：5~70の数；R<sup>12</sup>：2価の有機基)

【効果】 このポリウレタンは、高い機械的強度と優れた表面特性を有することから、各種成形品の素材として有用である。

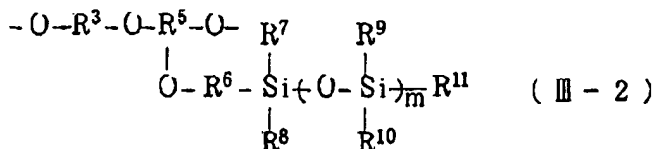
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖が、主として(a)実質的に下記化1で示される構造単位(I-1)または化2で示される構造単位(I-2)と下記構造単位(II-1)と下記化4で示される構造単位(III-1)または化5で示される構造単位(III-2)とからなり、構造単位(I-1)、(I-2)、(II-1)、(III-1)および(II-1-2)はエステル結合またはカーボネート結合を形成して相互に結合しており、構造単位(III-1)および(III-2)に由来するケイ素原子を0.3~25重量%含有し、主鎖両末端にそれぞれ水酸基を有し、かつ数平均分子量が500~10,000であるポリシロキサン側鎖含有高分子ジオールからその主鎖両末端に位置する水酸基中のそれぞれ1個の水素原子を除いた形の高分子ジオール単位[a]; (b)下記化6で示される構造単位(IV); ならびに所望により、(c)実質的に構造単位(I-2)または下記化3で示される構造単位(I-3)と下記構造単位(II-2)とからなり、構造単位(I-2)、(I-3)および(II-2)はエステル結合またはカーボネート結合を形成して相互に結合しており、主鎖両末端にそれぞれ水酸基を有し、かつ数平均分子量が500~10,000である高分子ジオールからその主鎖両末端に位置する水酸基中のそれぞれ1個の水素原子を除いた形の高分子ジオール単位[c]、および\*

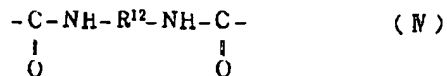


(化4中、R<sup>5</sup>は炭素数3~6のアルカントリル基を表し、R<sup>6</sup>はアルキレン基を表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>はそれぞれ炭素数1~6のアルキル基または※



(化5中、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびmは前記定義のとおりである)

## 【化6】



(化6中、R<sup>12</sup>は2価の有機基を表す)

-A-

(V)

(式中、Aは2個の活性水素原子を含有する分子量400以下の化合物から該2個の活性水素原子を除いた形の2価の有機基を表す)

【請求項2】 実質的に下記化7で示される構造単位(I-1)または化8で示される構造単位(I-2)と下

2

\* /または(d)下記構造単位(V)からなり、高分子ジオール単位[a]のモル百分率と高分子ジオール単位[c]のモル百分率と構造単位(V)のモル百分率の和が構造単位(IV)のモル百分率に実質的に等しく、構造単位(V)の重量百分率が30重量%以下であり、かつケイ素原子を0.1~20重量%含有する対数粘度0.5~1.5dl/gのポリウレタン。

## 【化1】



(化1中、R<sup>1</sup>は2価の炭化水素基を表す)

## 【化2】



## 【化3】



(化3中、R<sup>2</sup>は2価の炭化水素基を表す)

-O-R<sup>3</sup>-O- (II-1)

(式中、R<sup>3</sup>は2価の炭化水素基を表す)

-O-R<sup>4</sup>-O- (II-2)

(式中、R<sup>4</sup>は2価の炭化水素基を表す)

## 【化4】

※アリール基を表し、mは5~70の数を表す)

## 【化5】

記構造単位(II-1)と下記化9で示される構造単位(III-1)または化10で示される構造単位(I-2)とからなり、構造単位(I-1)、(I-2)、(II-1)、(III-1)および(III-2)はエステル結合またはカーボネート結合を形成して相互に結合しており、構造単位(III-1)および(III-2)に由来するケイ素原子を0.3~25重量%含有し、主鎖両末端にそれぞれ水酸基を有し、かつ数平均分子量が500~10,000であるポリシロキサン側鎖含有高分子ジオール。

## 【化7】



3

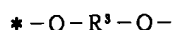
(化7中、R<sup>1</sup>は2価の炭化水素基を表す)

【化8】



(I-2)

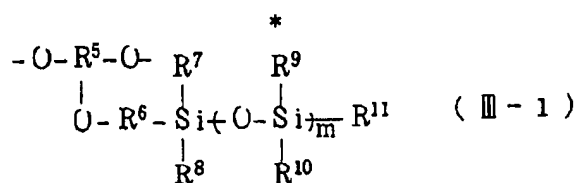
4



(II-1)

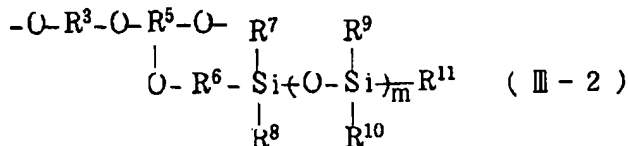
(式中、R<sup>3</sup>は2価の炭化水素基を表す)

【化9】

(化9中、R<sup>5</sup>は炭素数3～6のアルカントリイル基を、R<sup>6</sup>はアルキレン基を表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はそれぞれ炭素数1～6のアルキル基または※

【化10】

およびmは前記定義のとおりである)

(化10中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびmは前記定義のとおりである)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なポリウレタンおよびその原料として用いるポリシロキサン側鎖含有高分子ジオールに関する。

【0002】本発明により提供されるポリウレタンは、ポリエステル系またはポリカーボネート系のポリウレタンが本来有する高い機械的強度を保持しながら、耐摩耗性、撥水性、潤滑性等において改善された表面特性を有することから、機械部品、チューブ、ホース、フィルムなどの成形品の素材などとして有用である。

【0003】

【従来の技術】ポリウレタン樹脂に撥水性、表面平滑性などの特異な表面特性を恒久的に付与する手段として、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールなどの高分子ジオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤とのウレタン化反応において分子中に1個または2個の水酸基を有するポリシロキサン化合物を併用することによって製造されるポリシロキサン鎖を有する変性ポリウレタンが提案されている(特開昭62-195389号公報、特開昭63-286466号公報、特開昭64-43520号公報、特開平2-60935号公報等参照)。かかる変性ポリウレタンは、ポリシロキサン鎖をソフトセグメントの一種として有するか、またはハードセグメントから分岐した側鎖として有するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らの検討によれば、上記公知のポリシロキサン鎖をソフトセグメントの一種として有する変性ポリウレタンおよびポリシロキサン鎖をハードセグメントから分岐した側鎖として有する変性ポリウレタンでは、撥水性、表面平滑性などの表

20

面特性の改善効果を向上させるためにポリシロキサン鎖の割合を増大させると、それに伴って機械的強度の低下が著しくなることが判明した。

【0005】しかして、本発明の目的の一つは、高い機械的強度と耐摩耗性、撥水性、潤滑性等において優れた表面特性を有する新規なポリウレタンを提供することにある、本発明の他の目的は、該ポリウレタンを与える新規な原料化合物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の目的の一つは、主鎖が、主として(a)実質的に下記化11で示される構造単位(I-1)または化12で示される構造単位(I-2)と下記構造単位(II-1)と下記化14で示される構造単位(III-1)または化15で示される構造単位(III-2)とからなり、構造単位(I-1)、(I-2)、(II-1)、(III-1)および(III-2)はエステル結合またはカーボネート結合を形成して相互に結合しており、構造単位(III-1)および(III-2)に由来するケイ素原子を0.3～25重量%含有し、主鎖両末端にそれぞれ水酸基を有し、かつ数平均分子量が500～10,000であるポリシロキサン側鎖含有高分子ジオールからその主鎖両末端に位置する水酸基中のそれぞれ1個の水素原子を除いた形の高分子ジオール単位[a];(b)下記化16で示される構造単位(IV);ならびに所望により、(c)実質的に構造単位(I-2)または下記化13で示される構造単位(I-3)と下記構造単位(II-2)とからなり、構造単位(I-2)、(I-3)および(II-2)はエステル結合またはカーボネート結合を形成して相互に結合しており、主鎖両末端にそれぞれ水酸基を有し、かつ数平均分子量が500～10,000である高分子ジオールからその主鎖両末端に位置する水酸基中のそれぞれ1個の水素原子を除いた形の高分子ジオール単位

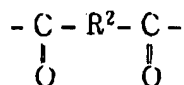
40

50

5  
[c]、および/または(d)下記構造単位(V)からなり、高分子ジオール単位[a]のモル百分率と高分子ジオール単位[c]のモル百分率と構造単位(V)のモル百分率の和が構造単位(IV)のモル百分率に実質的に等しく、構造単位(V)の重量百分率が30重量%以下であり、かつケイ素原子を0.1~20重量%含有する対数粘度0.5~1.5dl/gのポリウレタンを提供することによって達成される。

[0007]

[化11]

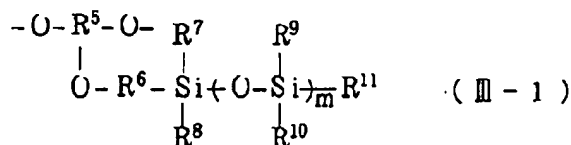


[0011] (化13中、R<sup>2</sup>は2価の炭化水素基を表す)

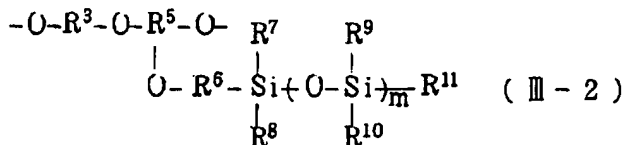
[0012]

-O-R<sup>3</sup>-O-

(II-1)

[0013] (式中、R<sup>3</sup>は2価の炭化水素基を表す) ※

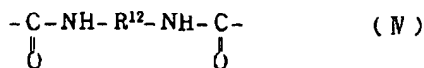
[0017] (化14中、R<sup>5</sup>は炭素数3~6のアルカントリイル基を表し、R<sup>6</sup>はアルキレン基を表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>はそれぞれ炭素数1~6のアルキル基またはアリール基を表し、mは5~70の数を★



[0019] (化15中、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびmは前記定義のとおりである)

[0020]

[化16]

[0021] (化16中、R<sup>12</sup>は2価の有機基を表す)

[0022]

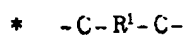
-A-

(V)

[0023] (式中、Aは2個の活性水素原子を含有する分子量400以下の化合物から該2個の活性水素原子を除いた形の2価の有機基を表す)

[0024] 本発明の他の目的は、上記ポリシロキサン側鎖含有高分子ジオールを提供することにより達成される。

[0025] 構造単位(I-1)中の2価の炭化水素基R<sup>1</sup>および構造単位(I-3)中の2価の炭化水素基R<sup>2</sup>としては、それぞれ、エチレン基、トリメチレン基、テ



(I-1)

[0008] (化11中、R<sup>1</sup>は2価の炭化水素基を表す)

[0009]

[化12]



(I-2)

[0010]

\*10 [化13]

(I-3)

※ [0014]

-O-R<sup>4</sup>-O-

(II-2)

[0015] (式中、R<sup>4</sup>は2価の炭化水素基を表す)

[0016]

[化14]

★表す)

[0018]

[化15]

40

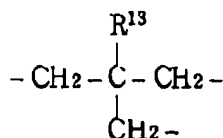
トラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基などの炭素数2~12のアルキレン基；o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフチレン基などの炭素数6~10のアリーレン基；1,4-シクロヘキシレン基などの炭素数5~10のシクロアルカンジイル基などが例示される。構造単位(II-1)および(III-2)中の2価の炭化水素基R<sup>4</sup>としては、それぞれ、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、2-メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、2,2-ジメチルトリメチレン基、ノナメチレン基、2-メチルオクタメチレン基、デカメチレン基などの炭素数2~14のアルキレン基などが例示される。構造単位(III-1)および(III-2)中の炭素数3~6のアルカントリイル基R<sup>5</sup>としては、1,2,3-プロパントリイル基、下記化17

50 [0026]

7

8

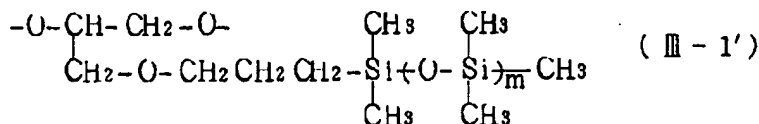
【化17】



【0027】(化17中、 $R^{13}$ は水素原子、メチル基またはエチル基を表す)

【0028】で示されるアルカントリル基などが例示される。構造単位(III-1)および(III-2)中のアルキレン基 $R^6$ としては、エチレン基、トリメチレン基などの炭素数2~6のアルキレン基などが例示される。

構造単位(III-1)および(III-2)中の基 $R^7$ 、\*

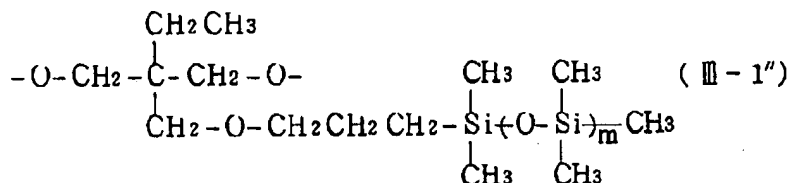


【0030】(化18中、mは前記定義のとおりである) ※19

【0031】で示される構造単位(III-1')、下記化※

【0032】

【化19】

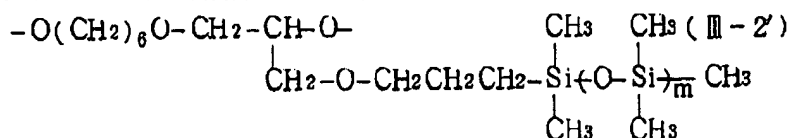


【0033】(化19中、mは前記定義のとおりである) ★記化20

【0034】で示される構造単位(III-1'')などが挙げられる。構造単位(III-2)の代表例としては、下★

【0035】

【化20】



【0036】(化20中、mは前記定義のとおりである) ☆【0039】(化21中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ およびmは前記定義のとおりである)

【0037】で示される構造単位(III-2')などが挙げられる。なお構造単位(III-1)または構造単位(III-2)の代りに、下記化21

【0040】で示される構造単位または下記化22

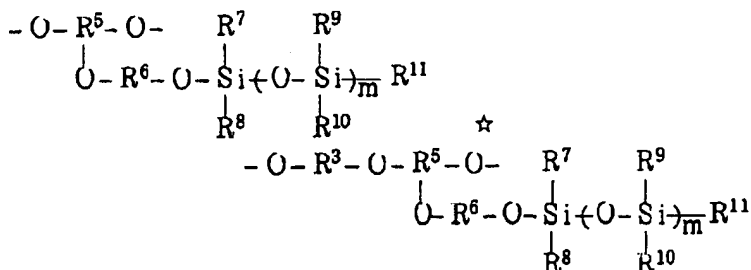
【0041】

【化22】

【0038】

【化21】

40



【0042】(化22中、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ およびmは前記定義のとおりである)

50

【0043】で示される構造単位を含む場合には、含まれるC-O-Si部分が加水分解反応によって切断され

易いことから、ポリウレタンの耐摩耗性などの表面特性が低下するので好ましくない。

【0044】本発明のポリウレタンを構成する構造単位の一つである高分子ジオール単位〔a〕は、実質的に上記の構造単位（I-1）または（I-2）と構造単位（II-1）と構造単位（III-1）または（III-2）とからなるが、該高分子ジオール単位〔a〕において、構造単位（III-1）のモル百分率と構造単位（III-2）のモル百分率の和は通常0.4～10モル%の範囲内である。ポリウレタンの耐摩耗性などの表面特性と機械的強度の両方が良好となる点において、高分子ジオール単位〔a〕中のケイ素原子含有率は0.3～25重量%の範囲内であることが必要であり、1～20重量%の範囲内であることが好ましい。

【0045】高分子ジオール単位〔a〕を与えるポリシロキサン側鎖含有高分子ジオールの数平均分子量は500～10,000の範囲内である。数平均分子量が500未満の場合には、ポリウレタンの耐寒性、低温特性および可撓性が不十分となり、また数平均分子量が10,000を超える場合には、ポリウレタンの力学的性能が不十分となる。

【0046】高分子ジオール単位〔a〕には、実質的に構造単位（I-1）、構造単位（II-1）および構造単位（III-1）からなるポリエステルジオール単位（以下、かかるポリエステルジオール単位を高分子ジオール単位〔a-1〕と称する）、実質的に構造単位（I-2）、構造単位（II-1）および構造単位（III-1）からなるポリカーボネートジオール単位（以下、かかるポリカーボネートジオール単位を高分子ジオール単位〔a-2〕と称する）、実質的に構造単位（I-2）、構造単位（II-1）および構造単位（III-2）からなるポリカーボネートジオール単位（以下、かかるポリカーボネートジオール単位を高分子ジオール単位〔a-3〕と称する）などが包含される。

【0047】構造単位（IV）中の2個の有機基 $R^{1,2}$ としては、ヘキサメチレン基などの2価の飽和脂肪族炭化水素基；イソホロンジイル基、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイル基などの2価の飽和脂環式炭化水素基；ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、p-フェニレン基、メチルフェニレン基、1,5-ナフチレン基、キシレン- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジイル基などの2価の芳香族炭化水素基などが好ましい。

【0048】本発明のポリウレタンの主鎖は、上記のとおり、特定の高分子ジオール単位〔a〕と構造単位（I-V）とを必須の構造単位として含有するが、これらの構造単位に加えて高分子ジオール単位〔c〕および/または構造単位（V）を含有していてもよい。

【0049】高分子ジオール単位〔c〕には、実質的に構造単位（I-3）および構造単位（II-2）からなるポリエステルジオール単位（以下、かかるポリエステル

ジオール単位を高分子ジオール単位〔c-1〕と称する）、実質的に構造単位（I-2）および構造単位（II-2）からなるポリカーボネートジオール単位（以下、かかるポリカーボネートジオール単位を高分子ジオール単位〔c-2〕と称する）などが包含される。高分子ジオール単位〔c〕を与えるポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールなどの高分子ジオールの数平均分子量は500～10,000の範囲内である。数平均分子量が500未満である場合にはポリウレタンの耐寒性、低温特性および可撓性が不十分となることがあり、また数平均分子量が10,000を超える場合にはポリウレタンの力学的性能が不十分となることがある。高分子ジオール単位〔c〕の含有率は本発明のポリウレタンに対して75重量%以下であることが望ましい。

【0050】構造単位（V）を与える一般式

【0051】 $H-A-H$

【0052】（式中、Aは前記定義のとおりである）

【0053】で示される2個の活性水素原子を含有する分子量400以下の化合物には、通常のポリウレタンの製造において鎖伸長剤として使用されているものが包含される。その代表例としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、キシリレングリコール、1,4-ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）テレフタレートなどのジオール；3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、エチレンジアミンなどのジアミン；ヒドラジン；ピペラジンなどの2個のイミノ基を環式構造の中に含む複素環化合物；アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジヒドラジドなどの低分子化合物が挙げられる。構造単位（V）の含有率は本発明のポリウレタンに対して20重量%以下であり、熱可塑性が良好なポリウレタンを得る目的においては、2～15重量%の範囲内であることが望ましい。なお、本明細書において活性水素原子とは、イソシアナート基と反応しうる水素原子を意味する。

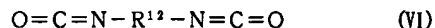
【0054】本発明のポリウレタンの主鎖は、主として上記高分子ジオール単位〔a〕、構造単位（IV）ならびに所望により含有される高分子ジオール単位〔c〕および/または構造単位（V）がウレタン結合または尿素結合を形成して結合することによって構成される。本発明のポリウレタンにおいて、高分子ジオール単位〔a〕のモル百分率、高分子ジオール単位〔c〕のモル百分率および構造単位（V）のモル百分率の和は、構造単位（I-V）のモル百分率と実質的に等しい。本発明のポリウレタンにおけるケイ素原子の含有率は0.1～20重量%の範囲内である。ケイ素原子の含有率が0.1重量%未満である場合にはポリウレタンは十分な表面特性を発現することができず、またケイ素原子の含有率が20重量

%を越える場合にはポリウレタンの機械的強度が不十分となる。

【0055】本発明のポリウレタンは濃度0.5g/100mlのジメチルホルムアミド溶液として30℃で求めた対数粘度が0.5~1.5dl/gの範囲内である。かかる範囲内のポリウレタンは熱可塑性が良好であり、射出成形、押出成形、ブロー成形などの成形および熱加工に好適である。ポリウレタンの成形加工性および力学的性能が特に良好となる点から、ポリウレタンの対数粘度は0.6~1.2dl/gの範囲内であることが好ましい。

【0056】本発明のポリウレタンは、上記高分子ジオール単位〔a〕を与える上記ポリシロキサン側鎖含有高分子ジオールと構造単位(IV)を与える有機ジイソシアネート、すなわち一般式

【0057】



【0058】(式中、 $R^{12}$ は前記定義のとおりである)

【0059】で示される有機ジイソシアネートとを、高分子ジオール単位〔c〕を与える高分子ジオールおよび/または鎖伸長剤の存在下または不存在下に重合することにより製造される。

【0060】上記一般式(VI)で示される有機ジイソシアネートとしては、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；またはイソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネートが挙げられる。

【0061】高分子ジオール単位〔c〕を与える高分子ジオールには、前記のとおり、高分子ジオール単位〔c-1〕を与えるポリエステルジオール、高分子ジオール単位〔c-2〕を与えるポリカーボネートジオールなどが包含される。該ポリエステルジオールとしては、ポリテトラメチレンアジペートジオール、ポリエチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリ-3-メチルペンタメチレンアジペートジオール、エチレングリコールとプロピレングリコールとをアルキレングリコール成分とするポリアルキレンアジペートジオール、1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタジオールとをアルキレングリコール成分とするポリアルキレンアジペートジオール、ポリカプロラクトンジオールなどの公知のポリエステルジオールなどが例示される。また該ポリカーボネートジオールとしては、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタジオールとをアルキレングリコール成分とするポリア

ルキレンカーボネートジオールなどの公知のポリカーボネートジオールなどが例示される。

【0062】本発明のポリウレタンを製造するために採用しうる重合条件としては、公知のウレタン生成反応に採用される条件が適用される。例えば、上記のポリシロキサン側鎖含有高分子ジオールならびに要すれば高分子ジオール単位〔c〕を与える高分子ジオールおよび/または鎖伸長剤を約50~230℃で有機ジイソシアネートと反応させ、さらに要すれば既に使用したものと同種または異種の鎖伸長剤を混合し、約20~250℃で反応させることにより本発明のポリウレタンが得られる。なおウレタン化反応では、所望により通常のウレタン化反応触媒、例えば有機スズ化合物、有機チタン化合物、三級アミン類などを使用してもよい。また、上記反応は有機ジイソシアネートに対して不活性な有機溶剤の存在下に行つてもよい。その有機溶剤としては、例えばトルエンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチルなどのエステル；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなどのケトン；テトラヒドロフランなどの環状エーテル；トリクロルエチレンなどのハロゲン化炭化水素等が単独で、または任意の混合物で用いられる。これらの例示された有機溶剤は、イソプロパノール、エタノール、メタノール等のアルコール類と混合して用いてもよい。有機溶剤の存在下に反応を行う場合には、反応終了時における固形分含有量が5~90重量%となるように有機溶剤の使用量を調整するのが一般的である。

【0063】ポリシロキサン側鎖含有高分子ジオールには、実質的に構造単位(I-1)、構造単位(II-1)および構造単位(III-1)からなるポリエステルジオール〔以下、かかるポリエステルジオールを高分子ジオール(A-1)と称する〕、実質的に構造単位(I-2)、構造単位(II-1)および構造単位(III-1)からなるポリカーボネートジオール〔以下、かかるポリカーボネートジオールを高分子ジオール(A-2)と称する〕、実質的に構造単位(I-2)、構造単位(II-1)および構造単位(III-2)からなるポリカーボネートジオール〔以下、かかるポリカーボネートジオールを高分子ジオール(A-3)と称する〕などが包含される。該高分子ジオール(A-1)、高分子ジオール(A-2)および高分子ジオール(A-3)は、それぞれ本発明のポリウレタンにおいて、その分子中の高分子ジオール単位(a-1)、高分子ジオール単位(a-2)および高分子ジオール単位(a-3)を与えるポリシロキサン側鎖含有高分子ジオールである。

【0064】高分子ジオール(A-1)は、例えば、所望の構造単位(I-1)を与えるモノマー、すなわち一般式

【0065】





13

【0066】(式中、R<sup>1</sup>は前記定義のとおりである)

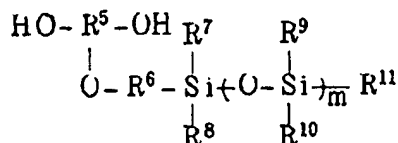
【0067】で示されるジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と；所望の構造単位(II-1)を与えるモノマー、すなわち一般式

【0068】

HO-R<sup>3</sup>-OH

(VIII)

\*



(IX-1)

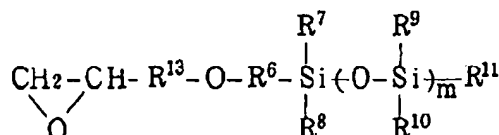
【0072】(化23中、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびmは前記定義のとおりである)

※ル(IX-1)または下記化24

【0074】

【0073】で示されるポリシロキサン側鎖含有ジオー※

【化24】



(IX-2)

【0075】(化24中、R<sup>13</sup>は炭素数1~4のアルキレン基を表し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびmは前記定義のとおりである)

【0076】で示されるポリシロキサン鎖含有アルキレンオキシド(IX-2)とを所定の割合で使用し、これらを150~250℃でエステル化反応またはエステル交換反応に付し、得られた低重合体をさらに180~250℃で重縮合反応に付することによって製造される。かかる重縮合反応は通常、重縮合触媒の存在下に減圧下で行われる。重縮合触媒としては、通常のポリエステル製造において使用される重縮合触媒を採用することができ、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン等のチタン化合物；ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジ-n-ブチルスズオキサライド、ジブチルスズジアセテート等のスズ化合物；酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛等の酢酸の金属塩と酸化アンチモンまたは上記チタン化合物との組合せなどを例示することができる。これらの重縮合触媒は生成物に対し1~500ppmの範囲内となるように用いるのが好ましい。

【0077】高分子ジオール(A-2)は、例えば、構造単位(I-2)を与えるモノマー、すなわちジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキレンカーボネートなどの炭酸エステルと；所望の構造単位(II-1)を与えるモノマー、すなわち一般式(VIII)で示されるジオールと；所望の構造単位(III-1)を与えるモノマー、すなわちポリシロキサン側鎖含有ジオール(IX-1)とを所定の割合で使用し、これらを100~230℃でエステル交換反応に付することによって

14

\*【0069】(式中、R<sup>3</sup>は前記定義のとおりである)

【0070】で示されるジオールと；所望の構造単位(III-1)を与えるモノマー、すなわち下記化23

【0071】

【化23】

製造される。かかるエステル交換反応は、反応の進行状況等に応じて常圧または減圧の任意の圧力下で行うことができる。またエステル交換反応では、触媒は必ずしも必要でないが、反応を速めたい場合には触媒を使用することが望ましい。かかる触媒としては、通常のポリカーボネートの製造において使用されるエステル交換触媒を採用することができ、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン等のチタン化合物；ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジ-n-ブチルスズオキサライド、ジブチルスズジアセテート等のスズ化合物；酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛等の酢酸の金属塩と酸化アンチモンまたは上記チタン化合物との組合せなどを例示することができる。これらの触媒は生成物に対し1~500ppmの範囲内となるように用いるのが好ましい。

【0078】高分子ジオール(A-3)は、例えば、構造単位(I-2)を与えるモノマー、すなわちジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキレンカーボネートなどの炭酸エステルと；所望の構造単位(II-1)および所望の構造単位(III-2)中の一般式

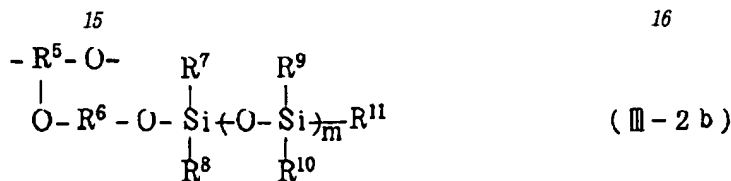
【0079】

【0080】(式中、R<sup>3</sup>は前記定義のとおりである)

【0081】で示される断片を与えるモノマー、すなわち一般式(VIII)で示されるジオールと；所望の構造単位(III-2)中の下記化25

【0082】

【化25】



【0083】(化25中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ および $m$ は前記定義のとおりである)

【0084】で示される断片(III-2b)を与えるモノマー、すなわちポリシロキサン鎖含有アルキレンオキシド(IX-2)とを所定の割合で使用し、これらを100~230℃で開環付加反応を伴うエステル交換反応に付することによって製造される。かかるエステル交換反応は、反応の進行状況等に応じて常圧または減圧の任意の圧力下で行うことができる。またエステル交換反応では、触媒は必ずしも必要でないが、反応を速めたい場合には触媒を使用することが望ましい。かかる触媒としては、通常のポリカーボネートの製造において使用されるエステル交換触媒を採用することができ、テトライソプロポキシチタン、テトラ- $n$ -ブトキシチタン等のチタン化合物；ジ- $n$ -ブチルスズジラウレート、ジ- $n$ -ブチルスズオキシサイド、ジブチルスズジアセテート等のスズ化合物；酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛等の酢酸の金属塩と酸化アンチモンまたは上記チタン化合物との組み合わせなどを例示することができる。これらの触媒は生成物に対し1~500ppmの範囲内となるように用いるのが好ましい。

【0085】一般式(VII)で示されるジカルボン酸の代表例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸；イソフタル酸、テレフタ\*30

\*ル酸、フタル酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸などの芳香族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサジカルボン酸などの飽和脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。該ジカルボン酸のエステル形成性誘導体の代表例としては、上記例示のジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステルなどのジ低級アルキルエステルなどが挙げられる。

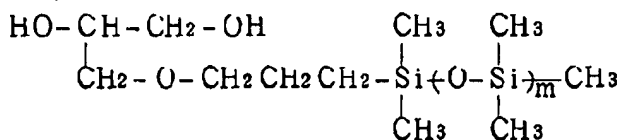
【0086】前記構造単位(I-2)を与える炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート；ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート；およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのアルキレンカーボネートが挙げられる。

【0087】一般式(VIII)で示されるジオールの代表例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオールなどが挙げられる。

【0088】ポリシロキサン側鎖含有ジオール(IX-1)の代表例としては、下記化26

【0089】

【化26】



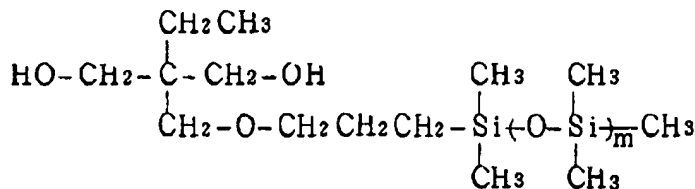
【0090】(化26中、 $m$ は前記定義のとおりである)

※【0092】

【化27】

【0091】で示される化合物、下記化27

※



【0093】(化27中、 $m$ は前記定義のとおりである)

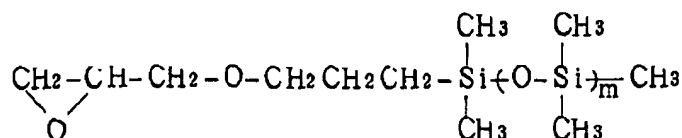
(IX-2)の代表例としては、下記化28

【0096】

【化28】

【0094】で示される化合物などが挙げられる。

【0095】ポリシロキサン鎖含有アルキレンオキシド



【0097】(化28中、mは前記定義のとおりである)

【0098】で示される化合物などが挙げられる。

【0099】本発明のポリウレタンは、ポリエステル系またはポリカーボネート系のポリウレタンが本来有する高い機械的強度を保持しながら、耐摩耗性、撥水性、潤滑性において改善された表面特性を有することから、機械部品、チューブ、ホース、フィルムなどの成形品の素材として有用であり、また合成皮革用樹脂、塗料原料などとしても有用である。

\*【0100】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0101】実施例および比較例において用いた化合物は略号で示す。略号と化合物の関係を表1、表2および表3に示す。

【0102】

【表1】

\*

略号	化合物の化学構造
X A	$  \begin{array}{c}  \text{C}_2\text{H}_5 \\    \\  \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} (\text{O} \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array})_{m1} \text{CH}_3  \end{array}  $ <p>(m1 は数平均分子量が2200になる数、すなわち26.4を表す)</p>
X B	$  \begin{array}{c}  \text{C}_2\text{H}_5 \\    \\  \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} (\text{O} \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array})_{m2} \text{CH}_3  \end{array}  $ <p>(m2 は数平均分子量が4500になる数、すなわち57.5を表す)</p>
X C	$  \begin{array}{c}  \text{HO} - \text{CH}_2 \text{CH} - \text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} (\text{O} \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array})_{m3} \text{CH}_3  \end{array}  $ <p>(m3 は数平均分子量が2500になる数、すなわち31を表す)</p>

【0103】

【表2】

略号	化合物の化学構造
Y A	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\   \quad   \\ \text{O} \text{Si} \end{array} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>( m 4 は数平均分子量が 1 8 0 0 になる数、すなわち 2 1. 8 を表す )</p>
Y B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\   \quad   \\ \text{O} \text{Si} \end{array} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>( m 5 は数平均分子量が 2 5 0 0 になる数、すなわち 3 1. 2 を表す )</p>
Y C	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\   \quad   \\ \text{O} \text{Si} \end{array} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>( m 6 は数平均分子量が 5 0 0 0 になる数、すなわち 6 5 を表す )</p>
Z A	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2 \text{CH}_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\   \quad   \\ \text{O} \end{array} \text{Si} (\text{CH}_2)_3 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{OH} \\ \quad \quad \quad   \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$ <p>( n は数平均分子量が 1 8 0 0 になる数、すなわち 2 0. 8 を表す )</p>

【0104】

【表3】

略 号	化 合 物 の 名 称
AD	アジピン酸
BD	1,4-ブタンジオール
EC	エチレンカーボネート
HD	1,6-ヘキサンジオール
MDI	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
PBA	ポリテトラメチレンアジベートジオール (数平均分子量: 2000)
PHC	ポリヘキサメチレンカーボネートジオール (数平均分子量: 2000)

【0105】なお、高分子ジオールおよびポリウレタン中のケイ素原子含有量は原子吸光法により測定した。ポリウレタン中の窒素原子含有量は元素分析法により測定した。また、ポリウレタンの動摩擦係数はカトーテック(株)製の摩擦感テスターKES-SEにより測定した。

【0106】またポリウレタンの機械的強度は、厚さ約100 $\mu$ mのポリウレタンフィルムの引張強度および伸度を島津製作所製オートグラフAG-B型で測定することにより評価した。

【0107】ポリウレタンの対数粘度は、ポリウレタンを濃度0.5g/100mlのジメチルホルムアミド溶液とし、その溶液を用いて30℃で求めた値である。

【0108】実施例1  
AD350g、BD265gおよびXA550gを反応器に仕込み、窒素気流下、210℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。水の留去がほとんどなくなった時点でテトライソプロポキシシタン0.05gを加え、真空度を徐々に上げ1mmHgの真空下で反応を完結させた。

【0109】得られた固体状物質は、水酸基価26.7および酸価0.39を有し、またそのケイ素原子含有量は18.6重量%であった。PBAとXAとを60℃で混合しても両者は溶け合わず2相に分離するのに対し、上記の得られた固体状物質は60℃で均一な液状を呈し

た。

【0110】

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータ (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$

0 ppm (Si-CH<sub>3</sub>)

1.6 ppm (-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

2.3 ppm (-CO-CH<sub>2</sub>-)

4.1 ppm (-O-CH<sub>2</sub>-)

【0111】以上のことから、所望の数平均分子量4200のポリシロキサン側鎖含有ポリエステルジオール[高分子ジオール(A-1)に包含される]が得られたことが判明した。

【0112】実施例2~4

表4に示すモノマーの所定量を使用する以外は実施例1におけると同様にして、それぞれ固体状物質を得た。

【0113】得られた固体状物質の水酸基価、酸価およびケイ素原子含有量を表4に示す。これらの固体状物質はいずれも、60℃で均一な液状を呈し、また $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(CDCl<sub>3</sub>)で $\delta$ 値0 ppmにSi-CH<sub>3</sub>の吸収を示した。以上のことから、それぞれ表4に示す数平均分子量を有する所望のポリシロキサン側鎖含有ポリエステルジオール[高分子ジオール(A-1)に包含される]が得られたことが判明した。

【0114】

【表4】

実施例	モノマーの使用量					生成物			
	AD (g)	BD (g)	XA (g)	XB (g)	XC (g)	水酸 基価	酸価	Si原子 含有量 (重量%)	数平均 分子量
1	350	265	550	0	0	26.7	0.39	18.6	4200
2	443	360	44	0	0	56.0	0.30	2.2	2000
3	350	287	0	225	0	38.7	0.28	11.3	2900
4	350	285	0	0	62	49.9	0.35	4.0	2250

## 【0115】実施例5

AD350g、BD290gおよびYA450gを反応器に仕込み、空素気流下、210℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。水の留出がほとんどなくなった時点でテトライソプロポキシチタン0.05gを加え、真空度を徐々に上げ1mmHgの真空下で反応を完結させた。

【0116】得られた固体状物質は、水酸基価29.5および酸価0.36を有し、またそのケイ素原子含有量は17.2重量%であった。PBAとYAとを60℃で混合しても両者は溶け合わず2相に分離するのに対し、上記の固体状物質は60℃で均一な液状を呈した。

## 【0117】

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルデータ (CDCl<sub>3</sub>) δ

0 ppm (Si-CH<sub>3</sub>)

1. 6 ppm (-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

2. 3 ppm (-CO-CH<sub>2</sub>-)

\* 4. 1 ppm (-O-CH<sub>2</sub>-)

【0118】以上のことから、数平均分子量3800の所望のポリシロキサン側鎖含有ポリエステルジオール〔高分子ジオール(A-1)に包含される〕が得られたことが判明した。

## 【0119】実施例6~8

表5に示すモノマーの所定量を使用する以外は実施例5におけると同様にして、それぞれ固体状物質を得た。

【0120】得られた固体状物質の水酸基価、酸価およびケイ素原子含有量を表5に示す。これらの固体状物質はいずれも60℃で均一な液状を呈し、また<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>)でδ値0 ppmにSi-CH<sub>3</sub>の吸収を示した。以上のことから、それぞれ、表5に示す数平均分子量を有する所望のポリシロキサン側鎖含有ポリエステルジオール〔高分子ジオール(A-1)に包含される〕が得られたことが判明した。

## 【0121】

【表5】

実施例	モノマーの使用量					生成物			
	AD (g)	BD (g)	YA (g)	YB (g)	YC (g)	水酸 基価	酸価	Si原子 含有量 (重量%)	数平均 分子量
5	350	290	450	0	0	29.5	0.36	17.2	3800
6	443	394	45	0	0	56.1	0.29	2.3	2000
7	350	308	0	62	0	49.9	0.28	4.0	2250
8	350	308	0	0	250	37.4	0.33	11.9	3000

## 【0122】実施例9

攪拌機、温度計および分留管を備えた反応器にHD530g、EC396gおよびXA550gを仕込み、さらにテトライソプロポキシチタン0.05gを加え、210℃で生成するエチレングリコールを系外に留去しながら縮合反応を行った。エチレングリコールの留出がほとんどなくなった時点から5~10mmHgの真空下でエチレングリコールを完全に留去した。

【0123】得られた固体状物質は、水酸基価27.3

および酸価0.1を有し、またそのケイ素原子含有量は17.0重量%であった。PHCとXAとを60℃で混合しても両者は溶け合わず2相に分離するのに対し、上記の固体状物質は60℃で均一な液状を呈した。

## 【0124】

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルデータ (CDCl<sub>3</sub>) δ

0 ppm (Si-CH<sub>3</sub>)

1. 3.5 ppm (-OCOO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

1. 6 ppm (-OCOO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

4. 05 ppm ( $-\text{OCOO}-\text{CH}_2-$ )

【0125】以上のことから、数平均分子量4110の所望のポリシロキサン側鎖含有ポリカーボネートジオール〔高分子ジオール(A-2)に包含される〕が得られたことが判明した。

【0126】実施例10~12

表6に示すモノマーの所定量を使用する以外は実施例9におけると同様にして、それぞれ固体状物質を得た。

【0127】得られた固体状物質の水酸基価、酸価および\*

\*びケイ素原子含有量を表6に示す。これらの固体状物質はいずれも60℃で均一な液状を呈し、また $^1\text{H-NMR}$ スペクトル( $\text{CDCl}_3$ )で $\delta$ 値0 ppmに $\text{Si}-\text{CH}_3$ の吸収を示した。以上のことから、それぞれ、表6に示す数平均分子量を有する所望のポリシロキサン側鎖含有ポリカーボネートジオール〔高分子ジオール(A-2)に包含される〕が得られたことが判明した。

【0128】

【表6】

実施例	モノマーの使用量					生成物			
	HD (g)	EC (g)	XA (g)	XB (g)	XC (g)	水酸基価	酸価	Si原子含有量 (重量%)	数平均分子量
9	530	396	550	0	0	27.3	0.1	17.0	4110
10	430	306	45	0	0	56.1	0.1	2.9	2000
11	530	383	0	225	0	38.6	0.1	10.0	2900
12	530	362	0	0	62	50.1	0.1	3.5	2240

【0129】実施例13

【0130】攪拌機、温度計および分留管を備えた反応基にHD530g、EC390gおよびYA439gを仕込み、さらにテトライソプロポキシチタン0.05gを加え、210℃で生成するエチレングリコールを系外に留去しながら縮合反応を行った。エチレングリコールの留出がほとんどなくなった時点から5~10mmHgの真空下でエチレングリコールを完全に留去した。

【0131】得られた固体状物質は、水酸基価32.1および酸価0.1を有し、またそのケイ素原子含有量は15.2重量%であった。PHCとYAとを60℃で混合しても両者は溶け合わず2相に分離するのに対し、上記の固体状物質は60℃で均一な液状を呈した。

【0132】

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   
0 ppm ( $\text{Si}-\text{CH}_3$ )

1.35 ppm ( $-\text{OCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )

1.6 ppm ( $-\text{OCOO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )

4.1 ppm ( $-\text{OCOO}-\text{CH}_2-$ )

【0133】以上のことから、数平均分子量4110の所望のポリシロキサン側鎖含有ポリカーボネートジオール〔高分子ジオール(A-3)に包含される〕が得られたことが判明した。

【0134】実施例14~16

表7に示すモノマーの所定量を使用する以外は実施例13におけると同様にして、それぞれ固体状物質を得た。

【0135】得られた固体状物質の水酸基価、酸価およびケイ素原子含有量を表7に示す。これらの固体状物質はいずれも60℃で均一な液状を呈し、また $^1\text{H-NMR}$ スペクトル( $\text{CDCl}_3$ )で $\delta$ 値0 ppmに $\text{Si}-\text{CH}_3$ の吸収を示した。以上のことから、それぞれ、表7に示す数平均分子量を有する所望のポリシロキサン側鎖含有ポリカーボネートジオール〔高分子ジオール(A-3)に包含される〕が得られたことが判明した。

【0136】

【表7】

実施例	モノマーの使用量					生成物			
	HD (g)	EC (g)	YA (g)	YB (g)	YC (g)	水酸 基価	酸 価	Si原子 含有量 (重量%)	数平均 分子量
13	530	390	439	0	0	32.1	0.1	15.2	3500
14	552	382	54	0	0	56.1	0.1	2.9	2000
15	423	297	0	75	0	46.8	0.1	5.0	2400
16	353	248	0	0	150	40.1	0.1	10.3	2800

## 【0137】参考例1

AD332g、BD265gおよびZA45gを反応器に仕込み、窒素気流下、210℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。水の留出がほとんどなくなった時点でテトライソプロポキシチタン0.05gを加え、真空度を徐々に上げ1mmHgの真空下で反応を完結させた。

【0138】得られた固体状物質は、水酸基価56.0および酸価0.33を有し、またそのケイ素原子含有量は2.9重量%であった。PBAとZAとを60℃で混合しても両者は溶け合わずに2相に分離するのに対し、上記の固体状物質は60℃で均一な液状を呈した。

## 【0139】

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルデータ (CDC1<sub>3</sub>) δ

0 ppm (Si-CH<sub>3</sub>)

1.6 ppm (-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

2.3 ppm (-CO-CH<sub>2</sub>-)

4.1 ppm (-O-CH<sub>2</sub>-)

【0140】以上のことから、ポリシロキサン鎖が主鎖の一部を構成する数平均分子量2000のポリエステルジオールが得られたことが判明した。

## 【0141】参考例2

攪拌機、温度計および分留管を備えた反応器にHD287g、EC199gおよびZA54gを仕込み、さらにテトライソプロポキシチタン0.05gを加え、210℃で生成するエチレングリコールを系外に留去しながら縮合反応を行った。エチレングリコールの留出がほとんどなくなった時点から5~10mmHgの真空下でエチレングリコールを完全に留去した。

【0142】得られた固体状物質は、水酸基価56.0および酸価0.1を有し、またそのケイ素原子含有量は5.0重量%であった。PHCとZAとを60℃で混合しても両者は溶け合わずに2相に分離するのに対し、上記の固体状物質は60℃で均一な液状を呈した。

## 【0143】

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルデータ (CDC1<sub>3</sub>) δ

0 ppm (Si-CH<sub>3</sub>)

1.35 ppm (-OCOO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

1.6 ppm (-OCOO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

4.1 ppm (-OCOO-CH<sub>2</sub>-)

【0144】以上のことからポリシロキサン鎖が主鎖の一部を構成する数平均分子量2000のポリカーボネートジオールが得られたことが判明した。

## 【0145】実施例17~24

実施例1~8で得られたポリシロキサン側鎖含有ポリエステルジオールを、表8に示すとおり、PBA、BDおよびMDIと窒素雰囲気下ジメチルホルムアミド中、80℃で反応させた。30%溶液での粘度が1000ポイズになった時点で反応を終了した。

【0146】得られた反応混合液をポリエステルシート上に流し、70℃で一昼夜乾燥させることによって、厚さ約100μmのポリウレタンフィルムを形成させた。動摩擦係数、引張強度および伸度の測定では、このポリウレタンフィルムを試料として用いた。得られた結果を表9に示す。

## 【0147】比較例1

PBA、BDおよびMDIを表8に示すとおり、窒素雰囲気下ジメチルホルムアミド中、80℃で反応させた。30%溶液での粘度が1000ポイズになった時点で反応を終了した。

【0148】得られた反応混合液をポリエステルシート上に流し、70℃で一昼夜乾燥させることによって、厚さ約100μmのポリウレタンフィルムを形成させた。動摩擦係数、引張強度および伸度の測定では、このポリウレタンフィルムを試料として用いた。得られた結果を表9に示す。

## 【0149】比較例2~4

参考例1で得られたポリエステルジオール、XAまたはZAを、表8に示すとおり、PBA、BDおよびMDIと窒素雰囲気下ジメチルホルムアミド中、80℃で反応させた。30%溶液での粘度が1000ポイズになった時点で反応を終了した。

【0150】得られた反応混合液をポリエステルシート



上に流し、70℃で一昼夜乾燥させることによって、厚さ約100 $\mu$ mのポリウレタンフィルムを形成させた。  
 動摩擦係数、引張強度および伸度の測定では、このポリウレタンフィルムを試料として用いた。得られた結果を\*

\*表9に示す。

【0151】

【表8】

	使用した原料				
	Si原子含有原料		PBA	MDI	BD
	種類	使用量 (g)	使用量 (g)	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例17	実施例1の高分子ジオール	9	495	250	67.5
" 18	実施例2の高分子ジオール	7.5	425	250	67.5
" 19	実施例3の高分子ジオール	1.6	489	250	67.5
" 20	実施例4の高分子ジオール	4.2	462	250	67.5
" 21	実施例5の高分子ジオール	1.1	494	250	67.5
" 22	実施例6の高分子ジオール	7.3	427	250	67.5
" 23	実施例7の高分子ジオール	4.7	458	250	67.5
" 24	実施例8の高分子ジオール	1.5	490	250	67.5
比較例1	—	—	500	250	67.5
" 2	参考例1の高分子ジオール	6.0	440	250	67.5
" 3	XA	5.1	495	250	67.5
" 4	ZA	5.1	494	250	67.5

【0152】

30 【表9】

	得られたポリウレタン					
	対数粘度 (dl/g)	Si原子 含有量 (重量%)	N原子 含有量 (重量%)	動摩擦 係数	引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸度 (%)
実施例17	0.96	0.2	3.41	0.13	670	520
" 18	0.93	0.2	3.43	0.15	630	510
" 19	0.98	0.2	3.40	0.16	700	540
" 20	1.02	0.2	3.41	0.13	680	520
" 21	0.99	0.2	3.40	0.18	650	550
" 22	0.96	0.2	3.42	0.20	690	560
" 23	0.94	0.2	3.39	0.16	680	540
" 24	0.94	0.2	3.40	0.15	640	520
比較例1	1.00	0	3.42	1.6 以上	720	550
" 2	0.98	0.2	3.43	0.45	690	530
" 3	0.95	0.2	3.43	0.32	550	650
" 4	0.97	0.2	3.42	0.48	700	570

## 【0153】実施例25～32

実施例9～16で得られたポリシロキサン側鎖含有ポリカーボネートジオールを、表10に示すとおり、PHC、BDおよびMDIと窒素雰囲気下ジメチルホルムアミド中、80℃で反応させた。30%溶液での粘度が1000ポイズになった時点で反応を終了した。

【0154】得られた反応混合液をポリエステルシート上に流し、70℃で一昼夜乾燥させることによって、厚さ約100μmのポリウレタンフィルムを形成させた。動摩擦係数、引張強度および伸度の測定では、このポリウレタンフィルムを試料として用いた。得られた結果を表11に示す。

## 【0155】比較例5

PHC、BDおよびMDIを表10に示すとおり、窒素雰囲気下ジメチルホルムアミド中、80℃で反応させた。30%溶液での粘度が1000ポイズになった時点で反応を終了した。

【0156】得られた反応混合液をポリエステルシート上に流し、70℃で一昼夜乾燥させることによって、厚

さ約100μmのポリウレタンフィルムを形成させた。動摩擦係数、引張強度および伸度の測定では、このポリウレタンフィルムを試料として用いた。得られた結果を表11に示す。

## 【0157】比較例6～8

参考例2で得られたポリカーボネートジオール、XAまたはZAを、表10に示すとおり、PHC、BDおよびMDIと窒素雰囲気下ジメチルホルムアミド中、80℃で反応させた。30%溶液での粘度が1000ポイズになった時点で反応を終了した。

【0158】得られた反応混合液をポリエステルシート上に流し、70℃で一昼夜乾燥させることによって、厚さ約100μmのポリウレタンフィルムを形成させた。動摩擦係数、引張強度および伸度の測定では、このポリウレタンフィルムを試料として用いた。得られた結果を表11に示す。

## 【0159】

## 【表10】

	使 用 し た 原 料				
	Si 原 子 含 有 原 料		PHC	MDI	BD
	種 類	使用量 (g)	使用量 (g)	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例 25	実施例 9 の高分子ジオール	1 0	4 9 5	2 5 0	6 7.5
" 26	実施例 10 の高分子ジオール	5 8	4 4 2	2 5 0	6 7.5
" 27	実施例 11 の高分子ジオール	1 7	4 8 8	2 5 0	6 7.5
" 28	実施例 12 の高分子ジオール	5 0	4 5 5	2 5 0	6 7.5
" 29	実施例 13 の高分子ジオール	1 1	4 9 3	2 5 0	6 7.5
" 30	実施例 14 の高分子ジオール	5 8	4 4 2	2 5 0	6 7.5
" 31	実施例 15 の高分子ジオール	3 4	4 7 0	2 5 0	6 7.5
" 32	実施例 16 の高分子ジオール	1 6.2	4 8 8	2 5 0	6 7.5
比較例 5	—	—	5 0 0	2 5 0	6 7.5
" 6	参考例 2 の高分子ジオール	3 4	4 6 6	2 5 0	6 7.5
" 7	X A	5.1	4 9 5	2 5 0	6 7.5
" 8	Z A	5.1	4 9 4	2 5 0	6 7.5

[0160]

【表11】

	得 ら れ た ポ リ ウ レ タ ン					
	対数粘度 (dt/g)	Si 原 子 含 有 量 (重量%)	N 原 子 含 有 量 (重量%)	動摩擦 係 数	引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸 度 (%)
実施例 25	0.8 9	0.2	3.4 0	0.1 2	7 2 0	4 1 0
" 26	0.9 1	0.2	3.4 1	0.1 4	7 5 0	4 1 0
" 27	0.9 4	0.2	3.3 9	0.1 6	7 0 0	4 0 0
" 28	0.9 2	0.2	3.4 0	0.1 4	7 4 0	4 2 0
" 29	0.9 5	0.2	3.4 1	0.1 4	7 6 0	4 2 0
" 30	0.8 8	0.2	3.4 0	0.1 5	6 9 0	3 9 0
" 31	0.9 1	0.2	3.4 0	0.1 7	7 1 0	4 0 0
" 32	0.9 0	0.2	3.3 9	0.1 4	7 0 0	4 0 0
比較例 5	0.9 2	0	3.4 2	1.6 以上	7 8 0	4 1 0
" 6	0.9 5	0.2	3.4 3	0.4 3	7 3 0	4 1 0
" 7	0.9 6	0.2	3.4 2	0.3 1	6 3 0	4 5 0
" 8	0.9 0	0.2	3.4 3	0.4 8	7 0 0	4 2 0

【0161】

【発明の効果】本発明により提供されるポリウレタンは、上記の実施例から明らかなとおり、高い機械的強度

を有するとともに耐摩耗性等の表面特性に優れる。また本発明によれば、かかる優れたポリウレタンを与えるポリシロキサン側鎖含有高分子ジオールが提供される。